

## Verfahren zur Extraktion von Verunreinigungen mit ionischen Flüssigkeiten

## Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Entfernung von Phenolen, Alkoholen, Aminen, Phoshinen, Hydroxylaminen, Hydrazinen, Oximen, Iminen, Wasser, Carbonsäuren, Aminosäuren, Hydroxamsäuren, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Peroxycarbonsäuren, Phosphonige Säuren, Phosphinige Säuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren oder Phosphorsäuren aus apotischen Lösungsmitteln mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten der Formel  $[K]_n^+ [A]_n^-$ ,

wobei

n 1, 2 oder 3 ist;

$[K]^+$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- quartären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[NR^1, R^2, R^3, R^4]^+$  (Ia),
- quartären Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[PR^1, R^2, R^3, R^4]^+$  (Ib),

in denen

$R^1, R^2, R^3, R^4$   $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl bedeuten, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino Cyan,  $C_1-C_4$ -Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvorgenannten Substituenten und zusätzlich  $C_1-C_6$ -alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppierungen tragen kann;

$R^1$  und  $R^2$  zusammen für einen  $C_4-C_5$ -Alkenylenrest, der durch  $C_1-C_4$ -Alkyl, Halogen, Cyan oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiert sein kann, stehen können;

• Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel,

$$(R^x)_n \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{N} \text{---} R$$

(Ic),

• Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel,

$$(R^x)_n \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} R$$

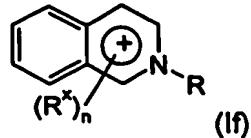
(Id),

• Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel.

2

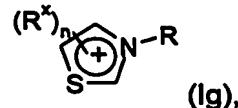


- Chinolinium-Kationen der allgemeinen Formel,

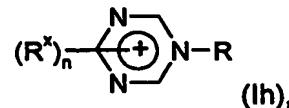


5

- Thiazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel,



10

In denen der Index n und die Substituenten R und R<sup>x</sup> die folgende Bedeutung haben:

15

n 0, 1, 2, 3 oder 4;

20

R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvorgenannten Substituenten und zusätzlich C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppierungen tragen kann;

25

R<sup>x</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, Amino, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxylat oder Sulfonat;

30

[A]<sup>n-</sup> für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H<sub>n</sub>A (III) steht, wobei n eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

Ionische Flüssigkeiten sind ein recht junges Forschungsgebiet. Im allgemeinen versteht man unter ionischen Flüssigkeiten Salze, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C haben. Ein derart weitgefasster Begriff umfasst auch ionische Flüssigkeiten auf Basis von Metallhalogeniden wie Aluminium-, Zink- oder Kupferchlorid.

Für das vorliegende Extraktionsverfahren sind ionische Flüssigkeiten auf Basis von Metallhalogeniden, wie sie beispielsweise in der WO 01/40150 beschrieben werden, nicht geeignet, da sie mit der protischen, funktionellen Gruppierung des zu extrahierenden Moleküls reagieren würden.

5

Für die vorliegende Erfindung wurden deshalb die ionischen Flüssigkeiten wie eingangs erwähnt enger definiert.

Extraktionen von Schwefelverunreinigungen aus Kraftstoffen sind in der Literatur

10 (WO 01/40150, DE 101 55 281) mit den eingangs erwähnten ionischen Flüssigkeiten bereits beschrieben. Die zitierten Arbeiten gingen davon aus, dass es sich bei Schwefelverunreinigungen um leicht polarisierbare Verbindungen handelt, während Alkane (Kraftstoffe) schwer polarisierbare Verbindungen sind.

15 Völlig überraschend wurde nun gefunden, dass auch Verbindungen mit protischen Gruppen sich aus Kohlenwasserstoffen extrahieren lassen. Das Verfahren liefert nicht nur bei Extraktionen aus Alkanen gute Ergebnisse, sondern lässt sich erstaunlicherweise auf Extraktionen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen ausdehnen. Die Beispiele zeigen eindrucksvoll, dass Kresol, das eine (protische) OH- Gruppe aufweist,

20 aus dem aromatischen Kohlenwasserstoff Chlorbenzol effizient extrahiert werden kann.

Ionische Flüssigkeiten lassen sich beispielsweise wie in der Monographie P. Witterscheid und T. Welton „Ionic liquids in synthesis“, Wiley-VCH 2003 dargelegt durch Alkylierung und/oder Anionenaustausch herstellen.

25

Unter ionischen Flüssigkeiten sind die eingangs definierten Salze zu verstehen. Im folgenden werden die ionischen Flüssigkeiten insbesondere auf die Ausgestaltung des Anions näher beschrieben.

30 Bevorzugt werden als Kation Ammoniumsalze (1a) oder 1,3-substituierte Imidazoliumsalze (1c) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Imidazoliumsalze (1c), welche als 1,3-substituiertes Imidazoliumkation 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-propylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-pentylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium,

35 1-Heptyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-benzylimidazolium, 1-Methyl-3-(3-phenylpropyl)imidazolium, 1-(2-Ethyl)hexyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-nonylimidazolium, 1-Methyl-3-decylimidazolium, 1,2,3 Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium oder 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium enthalten.

40

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten ionischen Flüssigkeiten enthalten ein Anion  $A^{n-}$ , wobei dieses für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure  $H_nA$  (III) steht, wobei  $n$  eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt.

5

Als teildeprotoniertes Anion ist ein Anion aus einer mehrwertigen Säure zu verstehen, welches noch ein oder mehrere deprotonierbare Wasserstoffatome enthält. Entsprechend ist als volldeprotoniertes Anion ein Anion zu verstehen, welches keine weiteren deprotonierbaren Wasserstoffatome enthält.

10

Bevorzugte Anionen  $A^{n-}$  sind:

Fluorid; Hexafluorophosphat; Hexafluoroarsenat; Hexafluoroantimonat; Trifluoroarsenat; Nitrit; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Carbonat; Hydrogencarbonat; Phosphat;

15

Hydrogenphosphat; Dihydrogenphosphat, Vinylphosphonat, Dicyanamid, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Tris(pentafluoroethyl)trifluoro-phosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[salicylato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Tetracyanoborat;

20

tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel (IIa)  $[BR^aR^bR^cR^d]$ , wobei  $R^a$  bis  $R^d$  unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

25

organisches Sulfonat der allgemeinen Formel (IIb)  $[R^e-SO_3^-]$ , wobei  $R^e$  für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

30

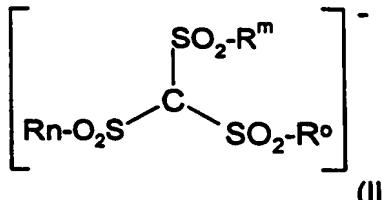
Carboxylat der allgemeinen Formel (IIc)  $[R^f-COO^-]$ , wobei  $R^f$  für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

40

(Fluoralkyl)fluorphosphat der allgemeinen Formel (IId)  $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]$ , wobei  $1 \leq x \leq 6$ ,  $1 \leq y \leq 8$  und  $0 \leq z \leq 2y+1$ ;

Imid der allgemeinen Formeln (IIe)  $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]$ , (IIf)  $[R^l-SO_2-N-CO-R^j]$  oder (IIg)  $[R^k-CO-N-CO-R^l]$ , wobei  $R^g$  bis  $R^l$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen 5 oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

**Methid der allgemeinen Formel (IIh)**



10 (IIh), wobei  $R^m$  bis  $R^o$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere 15 funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

organisches Sulfat der allgemeinen Formel (III)  $[R^pO-SO_3^-]$ , wobei  $R^p$  für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoff- 20 atomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

25 Die Ladung "n" des Anions  $A^{n-}$  beträgt "1-", "2-" oder "3-". Als Beispiele zweifach negativ geladener Anionen seien Sulfat, Hydrogenphosphat und Carbonat genannt. Als Beispiel eines dreifach negativ geladenen Anions sei Phosphat genannt.

Als Heteroatome kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine  $-CH_2-$ , eine  $-CH=$ , eine  $C\equiv$  oder eine  $=C=$ -Gruppe zu ersetzen. 30 Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NR-$ ,  $-N=$ ,  $-PR-$ ,  $-PR_2$  und  $-SiR_2-$  genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt.

Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien -OH (Hydroxy), =O (insbesondere als Carbonylgruppe), -NH<sub>2</sub> (Amino), =NH (Imino), -COOH (Carboxy), -CONH<sub>2</sub> (Carboxamid) und -CN (Cyano) genannt.

5 **Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -CONR- (tertiäres Amid), mit umfasst sind,**

10 **Als Kohlenstoff enthaltende organische, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, aliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen die Reste R<sup>a</sup> bis R<sup>d</sup> beim tetrasubstituiertes Borat (IIa), der Rest R<sup>e</sup> beim organischen Sulfonat (IIb), der Rest R<sup>f</sup> beim Carboxylat (IIc) und die Reste R<sup>g</sup> bis R<sup>i</sup> bei den Imiden (IIe), (IIf) und (IIg) unabhängig voneinander bevorzugt für**

15 **• C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -CO-N< substituierte Komponenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Tricontyl, Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, Acetyl oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)+(1-b)</sub>H<sub>2a+b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 (beispielsweise CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>(n-2)</sub>F<sub>2(n-2)+1</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>);**

20 **• C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, 25 Cyclohexyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;**

30 **• C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-(1-b)</sub>H<sub>2a-b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;**

- C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder C<sub>n</sub>F<sub>2(n-a)-3(1-b)</sub>H<sub>2a-3b</sub> mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 5 1; und
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Phenyl, 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl 10 oder C<sub>6</sub>F<sub>(5-a)</sub>H<sub>a</sub> mit 0 ≤ a ≤ 5.

15 Handelt es sich bei dem Anion A<sup>n-</sup> um ein tetrasubstituiertes Borat (IIa) [BR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>]<sup>-</sup>, so sind bei diesem bevorzugt alle vier Reste R<sup>a</sup> bis R<sup>d</sup> identisch, wobei diese bevorzugt für Fluor, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl stehen. Besonders bevorzugte tetrasubstituierte Borate (IIa) sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat und Tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

20 Handelt es sich bei dem Anion A<sup>n-</sup> um ein organisches Sulfonat (IIb) [R<sup>e</sup>-SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, so steht der Rest R<sup>e</sup> bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, p-Tolyl oder C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. Besonders bevorzugte organische Sulfonate (IIb) sind Trifluormethansulfonat (Triflat),

25 Methansulfonat, p-Tolylsulfonat, Nonadecafluorononansulfonat (Nonafat), Dimethyleglykolmonomethyl-ethersulfat und Octylsulfat.

Handelt es sich bei dem Anion A<sup>n-</sup> um ein Carboxylat (IIc) [R<sup>f</sup>-COO]<sup>-</sup>, so steht der Rest R<sup>f</sup> bevorzugt für Wasserstoff, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Hydroxy-phenyl-30 methyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluoromethyl, Ethenyl (Vinyl), 2-Propenyl, -CH=CH-COO<sup>-</sup>, cis-8-Heptadecenyl, -CH<sub>2</sub>-C(OH)(COOH)-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 35 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 40 Heptadecyl. Besonders bevorzugte Carboxylate (Vc) sind Formiat, Acetat, Propionat,

Butyrat, Valeriat, Benzoat, Mandelat, Trichloracetat, Dichloracetat, Chloracetat, Trifluoracetat, Difluoracetat, Fluoracetat.

Handelt es sich bei dem Anion  $A^{n-}$  um ein (Fluoralkyl)fluorphosphat (IId)  $[PF_x(C_yF_{2y+1}-zH_2)_{6-x}]^-$ , so ist  $z$  bevorzugt 0. Besonders bevorzugt sind (Fluoralkyl)fluorphosphate (IId), bei denen  $z = 0$ ,  $x = 3$  und  $1 \leq y \leq 4$ , konkret  $[PF_3(CF_3)_3]^-$ ,  $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ ,  $[PF_3(C_3F_7)_3]^-$  und  $[PF_3(C_4F_7)_3]^-$ .

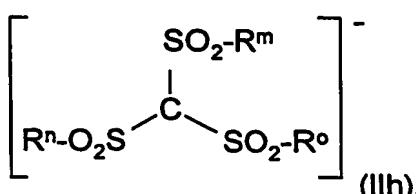
Handelt es sich bei dem Anion  $A^{n-}$  um ein Imid (IIe)  $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$ , (IIf)

10  $[R^l-SO_2-N-CO-R^j]^-$  oder (IIg)  $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$ , so stehen die Reste  $R^g$  bis  $R^l$  unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Imide (IIe), (IIf) und (IIg) sind  $[F_3C-SO_2-N-SO_2-CF_3]^-$  (Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid),  $[F_5C_2-SO_2-N-SO_2-C_2F_5]^-$  (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid),  $[F_3C-SO_2-N-CO-CF_3]^-$ ,  $[F_3C-CO-N-CO-CF_3]^-$  und jene, in denen die Reste  $R^g$  bis  $R^l$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

15 Handelt es sich bei dem Anion  $A^{n-}$  um ein Methid (IIh)

20 Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Imide (IIe), (IIf) und (IIg) sind  $[F_3C-SO_2-N-SO_2-CF_3]^-$  (Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid),  $[F_5C_2-SO_2-N-SO_2-C_2F_5]^-$  (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid),  $[F_3C-SO_2-N-CO-CF_3]^-$ ,  $[F_3C-CO-N-CO-CF_3]^-$  und jene, in denen die Reste  $R^g$  bis  $R^l$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

25 Handelt es sich bei dem Anion  $A^{n-}$  um ein Methid (IIh)



so stehen die Reste  $R^m$  bis  $R^o$  unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl,

30 Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-

35

Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Methide (Iih) sind  $[(F_3C-SO_2)_3C]$  (Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid),  $[(F_5C_2-SO_2)_3C]$  (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid) und jene, in denen die Reste  $R^m$  bis  $R^9$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,

5 Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

Handelt es sich bei dem Anion  $A^{n-}$  um ein organisches Sulfat (III)  $[R^pO-SO_3]$ , so steht der Rest  $R^p$  bevorzugt für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylrest

10 und besonders bevorzugt für Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat oder Octylsulfat.

Ganz besonders bevorzugte Anionen  $A^{n-}$  sind: Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat,

15 Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Mandelat, Nitrat, Nitrit, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Triflimid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoro-methylsulfonyl)methid (Methid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat (Tosylat), Bis[salicylato(2-)]borat, Dimethylenglykolmonomethylethersulfat, Oleat, Stearat, Acrylat, Methacrylat, Maleinat, Hydrogencitrat, Vinyl-phosphonat, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Dicyanamid, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat oder Tetracyanoborat.

25 Unter der zu extrahierenden organische Verbindung mit protisch, funktionellen Gruppen sind im allgemeinen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen der allgemeinen Formel E-X-H zu verstehen,

wobei

30 E Wasserstoff, für ggf. durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; ggf. durch Halogen, Alkyl, Methoxy, substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heteroaryl steht und

X -N(R')-, -O-, -P(R')-, -N(R')-O-, -N(R')-N(R'')-, -C(R')=N-O-, -C(=O)-O-, -S(=O)<sub>2</sub>-O-, -S(=O)-O-. P(R')-, P(=O)(R')-, P(=O)(OR')-, P(=O)<sub>2</sub>(R')-

35 Im einzelnen lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende organische Verbindungen mit protisch, funktionellen Gruppen extrahieren:  
Alkohole wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanole, Polyole, geminale Diole (Hydrate); Silanole;  
Amine wie beispielsweise Anilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylanilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, cycl. Amine wie Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin und Ammoniumsalze; Phosphine; Amidine; Hydrazine und Hydraziniumsalze, Hydrazone; Hydroxy-

lamine und Hydroxylammoniumsalze; Carbamate; Harnstoffe; Cyanhydrine; Imine wie z.B. Imidazol, Aldimine (Schiffsche Basen), Ketimine und Iminiumsalze; Enamine wie z.B. Pyrrol;  
 Hydrazoverbindungen; Hydroperoxide wie z.B. tert-Butylhydroperoxid; Imide wie z.B. Phthalimid; Iminoester; Oxime; Wasserstoffperoxid; Wasser ("Trocknen von LM");  
 Phenole wie Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Phosphinige Säuren; Phosphinsäuren; Phosphonsäuren; Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuren; Phosphorsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuredialkyl (oder aryl) ester; Carbonsäuren; Aminosäuren; Hydroxycarbonsäuren; Ketocarbonsäuren; Hydroxamsäuren; Hydroxamsulfonsäuren; Sulfinsäuren; Sulfonsäuren oder Peroxycarbonsäuren.

Insbesondere bedeutet E-X-H: ggf. subst. Phenol, wie beispielsweise o,m,p-Kresol, 3-Hydroxypyrazol, 2-Hydroxypyridin, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol, Glykol, Glycerin, ggf. subst Anilin, wie beispielsweise N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylanilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, P-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylphosphin, P,P-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylphosphin, Phenylphosphin, Diphenyl-phosphin, Hydrazin, Hydroxylamin, Sulfinsäure, Sulfinsäure, Phosphorsäure, Carbonsäure oder Aminosäure.

Insbesondere bevorzugt bedeutet E-X-H: ggf. subst. Phenol, wie beispielsweise o,m,p-Kresol, 3-Hydroxypyrazol, 2-Hydroxypyridin, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin oder Alkohole wie, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol, Glykol, Glycerin.

Das vorliegende Verfahren kann auch als Trocknungsverfahren vorteilhaft genutzt werden. Hierbei wird die protische Verbindung Wasser aus einem aprotischen Lösungsmittel entfernt.

Unter aprotischen Lösungsmitteln versteht man insbesondere neben den weiter unten definierten Kohlenwasserstoffen:

- 30 • chlorierte Alkane wie Methylchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff;
- aliphatische und alicyclische Ether wie Diethylether, Methyltert.butylether oder Tetrahydrofuran;
- Ketone wie Aceton, 2-Butanon oder 3-Butanon;
- Carbonsäureester wie Essigsäureethylester, Acetessigsäureethylester, Essigsäurebutylester oder Essigsäure-2-ethylhexylester und
- 35 • Amide wie N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Unter Kohlenwasserstoff sind aliphatische Verbindungen wie Alkane zu verstehen. Bevorzugte Alkane sind verzweigtes oder unverzweigtes Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan oder Decan oder Alkangemische, die als Lösungsmittel

üblicherweise eingesetzt werden sowie Cycloalkane wie Cyclopentan oder Cyclohexan. In Frage kommen hier verschiedene Leichtbenzine aus Erdölfraktionen wie z.B. Solvesso®.

5 Auch sind Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Butadiene, Cyclohexadien, Cyclohexen, Hexadien, Hexen oder Penten als Kohlenwasserstoff geeignet.

Weiterhin sind unter Kohlenwasserstoff aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, o,m,p-Xylool, Mesitylen, Cumol, Pseudocumol, Hemellitol, Ethylbenzol, Anisol, Styrol,

10 Stilben, tert.-Butylbenzol, Dinitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Nitrobenzol oder Benzonitril zu verstehen. Besonders bevorzugt werden Toluol und insbesondere Chlorbenzol eingesetzt.

15 Auch können Kohlenwasserstoffgemische aus verschiedenen Alkanen, Olefinen, Aromaten oder aber Gemische aus Alkanen und Olefinen, Alkanen und Aromaten oder Olefinen und Aromaten zum Einsatz gelangen.

Folgende Verunreinigung lassen sich erfindungsgemäß vorteilhaft aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten extrahieren: Alkohole wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-  
20 Alkanole, Polyole, geminale Diole (Hydrate); Amine wie beispielsweise Anilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylanilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, cycl. Amine wie Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin und Ammoniumsalze; Phosphine; Amidine; Hydrazine und Hydraziniumsalze, Hydrazone; Hydroxylamine und Hydroxylammoniumsalze; Carbamate; Harnstoffe; Imine wie z.B. Imidazol, Aldimine (Schiffsche Basen), Ketimine und Iminiumsalze; Hydroperoxide wie z.B. tert-Butylhydroperoxid; Imide wie z.B. Phthalimid; Oxime; Wasserstoffperoxid; Wasser ("Trocknen von LM"); Phenole wie Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Phosphinige Säuren; Phosphinsäuren; Phosphonsäuren; Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuren; Phosphorsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; 30 Phosphorsäuredialkyl (oder aryl) ester; Carbonsäuren; Aminosäuren; Hydroxycarbonsäuren; Ketocarbonsäuren; Hydroxamsäuren; Hydroxamsulfonsäuren; Sulfinsäuren; Sulfonsäuren oder Peroxycarbonsäuren.

35 Besonders bevorzugt werden die folgenden Verunreinigungen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen extrahiert: Alkohole, Diole, Polyole; Amine; Phosphine; Imine; Aldimine, Ketimine; Harnstoffe; Hydrazine; Hydroperoxide; Hydroxylamine; Imide; Oxime; Phenole, Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Peroxycarbonsäuren; Carbonsäuren; Aminosäuren; Phosphinige Säuren, Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.  
40

Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere folgende protische Verbindungen extrahiert werden.

- 5 Alkohole wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanole, Polyole; Amine wie beispielsweise Anilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylanilin, N-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamin, cycl. Amine wie Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin und Ammoniumsalze; Phosphine; Amidine; Hydrazine und Hydraziniumsalze, Hydrazone; Hydroxylamine und Hydroxylammoniumsalze; Carbamate; Harnstoffe; Imine wie z.B. Imidazol, Aldimine (Schiffsche Basen), Ketimine
- 10 und Iminiumsalze; Hydroperoxide wie z.B. tert-Butylhydroperoxid; Imide wie z.B. Phthalimid; Oxime; Wasserstoffperoxid; Wasser ("Trocknen von LM"); Phenole wie Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Phosphinige Säuren; Phosphinsäuren; Phosphonsäuren; Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuren; Phosphorsäuremonoalkyl (oder aryl) ester;
- 15 Phosphorsäuredialkyl (oder aryl) ester; Carbonsäuren; Aminosäuren; Hydroxycarbonsäuren; Ketocarbonsäuren; Hydroxamsäuren; Hydroxamsulfonsäuren; Sulfinsäuren; Sulfonsäuren oder Peroxycarbonsäuren.

- 20 Besonders bevorzugt werden die folgenden Verunreinigungen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen extrahiert: Alkohole, Diole, Polyole; Amine; Phosphine; Imine; Aldimine, Ketimine; Harnstoffe; Carbamate, Hydrazine; Hydroperoxide; Hydroxylamine; Imide; Oxime; Phenole, Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Peroxycarbonsäuren; Carbonsäuren; Aminosäuren; Phosphinige Säuren, Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.
- 25

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

- 30 **Halogen:** Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6, 12, 20 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, 35 Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;
- 40

**Halogenalkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können,

5 z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-difluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

10

fünf- bis sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- **5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl**, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazolin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-4-yl, 4-Isoxazolin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl, 4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isothiazolin-3-yl, 3-Isothiazolin-3-yl, 4-Isothiazolin-3-yl, 2-Isothiazolin-4-yl, 3-Isothiazolin-4-yl, 4-Isothiazolin-4-yl, 2-Isothiazolin-5-yl, 3-Isothiazolin-5-yl, 4-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyran-4-yl, 4-Tetrahydropyran-4-yl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydro-

pyrimidinyl, 5-Hexahdropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;

5 - **5-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl, 4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;

10 - **6-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

20 Die ionische Flüssigkeit wird im allgemeinen so gewählt, dass sie bei Raumtemperatur weniger als 10% und vorzugsweise weniger als 5% mischbar mit dem Kohlenwasserstoff ist. Geeignet sind in der Regel ionische Flüssigkeiten, die mit dem Kohlenwasserstoff zwei getrennte Phasen bilden.

25 Im allgemeinen lässt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verunreinigung in einem Extraktionsschritt um mindestens 5%, häufig um mehr als 50% und vorzugsweise um mehr als 90% reduzieren. Das Extraktionsverfahren kann üblicherweise einstufig oder auch mehrstufig, in einer Batch-Fahrweise oder auch kontinuierlich durchgeführt 30 werden. Wahlweise wird das Extraktionsverfahren unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid) durchgeführt.

Übliche Extraktionszeiten belaufen sich auf unter einer Minute bis zu 2 Stunden. Bevorzugt sind Kontaktzeiten der beiden Phasen von weniger als einer Stunde.

35 In Abhängigkeit des Schmelzpunktes der ionischen Flüssigkeit werden Temperaturen von kleiner/gleich 100°C eingestellt. Typische Extraktionstemperaturen sind 10 bis 100°C, bevorzugt 25 bis 80°C.

40 Die Extraktion kann drucklos oder unter einem Druck von bis zu 200 atm durchgeführt werden.

Übliche Extraktionsapparate sind ein Mixer-Settler-system, Kolonnen unterschiedlichster Bauart wie Boden-, Blasensäule, Packungs-, Füllkörper-, Rotating Disc-, Schwingplattenkolonne oder ein sog. Tellerabscheider.

5

Nach erfolgter Extraktion kann die Phasentrennung nach literaturüblichen Methoden durchgeführt werden.

#### Rückführung der ionischen Flüssigkeit

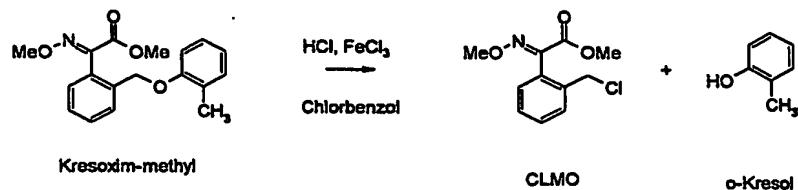
10 Ionische Flüssigkeiten haben einen geringen Dampfdruck und sind sehr temperaturstabil. Die Rückführung der ionischen Flüssigkeiten erfolgt vorzugsweise durch destillative Abtrennung oder Reextraktion der Verunreinigung.

15 Die destillative Abtrennung der Verunreinigung erfolgt vorzugsweise in einem Dünnschichtverdampfer. Für die Reextraktion eignen sich insbesondere Medien, die ebenfalls eine Mischungslücke mit der ionischen Flüssigkeit besitzen. Geeignete Medien für die Re-extraktion sind beispielsweise polare Kohlenwasserstoffe wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, superkritisches Kohlendioxid, Ketone, Ester, Nitrile, Harnstoffe, Ether, Polyether oder Polyole.

20

Im weiteren soll an einem Ausführungsbeispiel die Funktionsweise des Verfahrens näher erläutert werden. Das dort zugrunde liegende Trennproblem stellt sich wie folgt dar. Bei der Spaltung von Kresoxim-Methyl mit Eisen(III)chlorid in Chlorbenzol fällt neben dem gewünschten 2-Chlormethylphenylessig-säure- $\alpha$ -O-methyloxim (CIMO)

25 zwangsweise äquimolare Mengen an o-Kresol an.



30 Ber der herkömmlichen Abtrennung von Kresol mittels Laugen - wie verdünnter wässriger Natronlauge - wird das unter alkalischen Bedingungen empfindliche CIMO teilweise zersetzt.

Daher wurde geprüft, ob die Extraktion mit sauren ionischen Flüssigkeiten möglich ist. Im nicht-wässrigen, sauren Milieu ist CIMO stabil. Der folgende Versuch zeigt, daß die 35 saure ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogensulfat (EMIM HSO<sub>4</sub>) als Extraktionsmittel ausgezeichnete Selektivitäten bezüglich o-Kresol aufweist. Bereits nach einmaliger Extraktion kann o-Kresol lt. HPLC vollständig entfernt werden. Die Wiederfindung von CIMO nach Extraktion beträgt 98%.

**Beispiel 1 (Extraktion von o-Kresol aus Chlorbenzol mit Hilfe von EMIM HSO<sub>4</sub>)**

Die Extraktion wurde bei 80°C durchgeführt, um die Viskosität der ionischen Flüssigkeit zu verringern. Die Extraktionsdauer betrug jeweils 15 Minuten. Zur optimalen

5 Auf trennung der Phasen wurde vor der Separation zentrifugiert. Die Phasengrenze ließ sich sehr gut erkennen, und die Auf trennung der Phasen war vollständig. Das zur Extraktion eingesetzte EMIM HSO<sub>4</sub> war mit dem Lösemittel (Chlorbenzol) vorgesättigt.

10

Medium	Menge g	Gew% o-Kresol	g o-Kresol	Summe g E/Z-Oxim
ionische Flüssigkeit zugesetzt	80	0	0	0
org. Phase Einsatzmaterial	80	2,11	1,688	4,312
Oberphase nach 1. Waschung	72,5	0	0	4,176
Unterphase nach 1. Waschung	81,8	1,75	1,4315	0,01636
Oberphase eingesetzt in 2. Extraktion	69	0	0	3,9744
Oberphase nach 2. Waschung	64	0	0	3,7184
Unterphase nach 2. Waschung	73,5	0	0	0

**Mengenbilanz:**

*In 1. Extraktion eingesetzt:* 160,0 g (gesamt)

15 Nach 1. Extraktion erhalten: 154,3 g  
Verluste (Verdunsten, Kolben): 5,7 g (3,6%)

*In 1. Extraktion eingesetzt:* 80,0 g (Oberphase)

Nach 1. Extraktion erhalten: 72,5 g

20 Nach 1. Extraktion erhalten (theoretisch): 78,4 g  
Verluste (Verdunsten, Kolben): 1,6 g (2,0%)

*In 2. Extraktion eingesetzt:* 146,5 g (gesamt)

Nach 2. Extraktion erhalten: 137,5 g

25 Verluste (Verdunsten, Kolben): 9,0 g (6,1%)

In 2. Extraktion eingesetzt:	69,0 g (Oberphase)
Nach 2. Extraktion erhalten:	64,0 g
Nach 2. Extraktion erhalten (theoretisch):	68,9 g
Verluste (Verdunsten, Kolben):	4,9 g (7,1%)

5

o-Kresol lässt sich dabei in der organischen Phase mit einem Extraktionsschritt lt. HPLC vollständig entfernen. Eine exaktere Analytik per GC zeigte, daß o-Kresol nach zwei Extraktionen auf < 50 ppm abgereichert werden kann. CLMO ist gegenüber der ionischen Flüssigkeit auch bei 80°C stabil.

10

Beispiel 2 (Entfernung von Wasser aus aprotischen Lösungsmitteln)

a) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

15 8,61 g (0,12 mol) THF wurden mit 4,81 g (0,27 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde nach der Karl-Fischer Methode (36%) bestimmt. 4,24 g (0,014 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (3,5%). Danach wurde nochmals 6,11 g (0,02 mol) Bis-20 methylimidazolium-sulfat zu dem Reaktionsgemisch gegeben, 15 min. gerührt und die Phasen getrennt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (1,2%). 0,07 g (0,004 mol) Wasser befanden sich in der organischen Phase. Äquivalent 1 Bismethylimidazolium-sulfat hat daher 7,8 Äquivalente Wasser aufgenommen. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

b) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

30 7,86 g (0,13 mol) Aceton wurden mit 4,93 g (0,27 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (39%). 5,03 g (0,017 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (6,85%). Danach wurden nochmals 5,82 g (0,02 mol) Bismethylimidazolium-sulfat zu dem Reaktionsgemisch gegeben, 15 min. gerührt, dann die Phasen getrennt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (2,3%). Das entsprach 0,12 g (0,006 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurde 0,264 mol Wasser durch 0,037 mol Bismethylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

40

c) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

17,58 g (0,24 mol) THF wurden mit 1,95 g (0,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (10,4%). 5,31 g (0,018 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die 5 zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (0,7%). Dies entsprach 0,11 g (0,006 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 0,094 mol Wasser durch 0,018 mol Bismethylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

10

d) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

15,5 g (0,26 mol) Aceton wurden mit 1,87 g (0,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (11,1%). 15 5,6 g (0,017 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurde zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (1,4%). Dies entsprach 0,2 g (0,01 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 0,09 mol Wasser durch 0,017 mol Bismethylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter 20 Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

20

e) *Bis-butyl-methylimidazolium-Sulfat (BMIM SO<sub>4</sub>):*

25 87,78 g (1,2 mol) THF wurden mit 19,67 g (1,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (19%). 44,35 g (0,12 mol) Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (1,9%). Dies entsprach 1,54 g (0,08 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 1,02 mol Wasser durch 0,12 mol Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter 30 Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

30

f) *Bis-butyl-methylimidazolium-Sulfat (BMIM SO<sub>4</sub>):*

35

77,42 g (1,33 mol) Aceton wurden mit 19,94 g (1,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (20,8%). 48,26 g (0,13 mol) Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat wurde zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (3,3%). Dies entsprach 2,2 g (0,12 mol) Wasser in 40 der organischen Phase. Insgesamt wurden 0,98 mol Wasser durch 0,13 mol Bis-

butyl-methylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

5 g) *Bis-butyl-ethylimidazolium-Sulfat (BEIM SO<sub>4</sub>):*

87,52 g (1,2 mol) THF wurden mit 21,45 g (1,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (20%). 49,2 g (0,12 mol) Bis-butyl-ethylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die 10 zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (2,1%). Dies entsprach 1,62 g (0,09 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurde 1,01 mol Wasser durch 0,12 mol Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

15 h) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

8,61 g (0,12 mol) THF wurden mit 4,81 g (0,27 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (36%). 4,24 g (0,014 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurde zu der Lösung gegeben. Die 20 zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (3,5%). Danach wurde nochmals 6,11 g (0,02 mol) Bismethylimidazolium-sulfat zu dem Reaktionsgemisch gegeben, 15 min. gerührt, dann die Phasen getrennt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (1,2%). Dies entsprach 0,07 g (0,004 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt 25 wurden 0,266 mol Wasser durch 0,034 mol Bismethylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

30 i) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

7,86 g (0,13 mol) Aceton wurden mit 4,93 g (0,27 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (39%). 5,03 g (0,017 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurde zu der Lösung gegeben. 35 Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (6,85%). Danach wurde nochmals 5,82 g (0,02 mol) Bismethylimidazolium-sulfat zu dem Reaktionsgemisch gegeben, 15 min. gerührt, dann die Phasen getrennt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (2,3%). Dies entsprach 0,12 g (0,006 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt 40 wurde 0,264 mol Wasser durch 0,037 mol Bismethylimidazolium-sulfat

entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

5        j) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

10        17,58 g (0,24 mol) THF wurden mit 1,95 g (0,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (10,4%). 5,31 g (0,018 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurde zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (0,7%). Dies entsprach 0,11 g (0,006 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 0,094 mol Wasser durch 0,018 mol Bismethylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

15        k) *Bis-methylimidazolium-Sulfat (MMIM SO<sub>4</sub>):*

20        15,5 g (0,26 mol) Aceton wurden mit 1,87 g (0,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (11,1%). 5,6 g (0,017 mol) Bismethylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (1,4%). Dies entsprach 0,2 g (0,01 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 0,09 mol Wasser durch 0,017 mol Bismethylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

25        l) *Bis-butyl-methylimidazolium-Sulfat (BMIM SO<sub>4</sub>):*

30        87,78 g (1,2 mol) THF wurden mit 19,67 g (1,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (19%). 44,35 g (0,12 mol) Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (1,9%). Dies entsprach 1,54 g (0,08 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 1,02 mol Wasser durch 0,12 mol Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

35        m) *Bis-butyl-methylimidazolium-Sulfat (BMIM SO<sub>4</sub>):*

40        77,42 g (1,33 mol) Aceton wurden mit 19,94 g (1,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (20,8%).

48,26 g (0,13 mol) Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (3,3%). Dies entsprach 2,2 g (0,12 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 0,98 mol Wasser durch 0,13 mol Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

5 n) *Bis-butyl-ethylimidazolium-Sulfat (BEIM SO<sub>4</sub>):*

10 87,52 g (1,2 mol) THF wurden mit 21,45 g (1,1 mol) Wasser gemischt. Der Wassergehalt der Lösung wurde bestimmt nach Karl-Fischer Methode (20%). 49,2 g (0,12 mol) Bis-butyl-ethylimidazolium-sulfat wurden zu der Lösung gegeben. Die zweiphasige Lösung wurde 15 min. gerührt. Der Wassergehalt der oberen Phase wurde bestimmt (2,1%). Dies entsprach 1,62 g (0,09 mol) Wasser in der organischen Phase. Insgesamt wurden 1,01 mol Wasser durch 0,12 mol Bis-butyl-methylimidazolium-sulfat entfernt. Aus der ionischen Flüssigkeit konnte das Wasser unter Vakuum (3 mbar) vollständig entfernt werden (Wassergehalt <0,1%).

15 20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur extraktiven Entfernung von Phenolen, Alkoholen, Aminen, Phosphanen, Hydroxylaminen, Hydrazinen, Oximen, Iminen, Wasser, Carbonsäuren, 5 Aminosäuren, Hydroxamsäuren, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Peroxycarbonsäuren, Phosphonige Säuren, Phosphanige Säuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren oder Phosphorsäuren aus apotischen Lösungsmitteln mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten der Formel  $[K]_n^+[A]^n^-$ ,  
wobei

10 n 1, 2 oder 3 ist;  
 $[K]^+$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- quartären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[NR^1, R^2, R^3, R^4]^+$  (Ia),
- quartären Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[PR^1, R^2, R^3, R^4]^+$  (Ib),

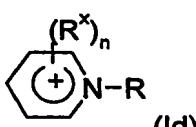
15 in denen

20  $R^1, R^2, R^3, R^4$   $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl bedeuten, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan,  $C_1-C_4$ -Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvorgenannten Substituenten und zusätzlich  $C_1-C_6$ -alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppierungen tragen kann;

25  $R^1$  und  $R^2$  zusammen für einen  $C_4-C_5$ -Alkenylenrest, der durch  $C_1-C_4$ -Alkyl, Halogen, Cyan oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiert sein kann, stehen können;

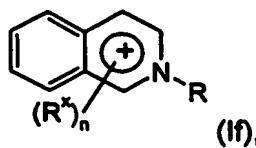
- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel,

30   
 • Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel,

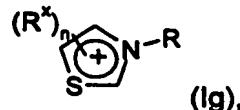
35   
 • Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel,

40   
 • Chinolinium-Kationen der allgemeinen Formel,

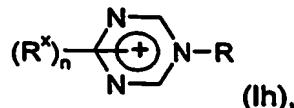
23



- Thiazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel,



5

in denen der Index n und die Substituenten R und R<sup>x</sup> die folgende Bedeutung haben:

10 n 0, 1, 2, 3 oder 4;

15 R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvorgenannten Substituenten und zusätzlich C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppierungen tragen kann;

20 R<sup>x</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, Amino, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxylat oder Sulfonat;

25 [A]<sup>n-</sup> für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H<sub>n</sub>A (III) steht, wobei n eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zu extrahierende organische Verbindung ein Phenol oder Alkohol ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das aprotische Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei der Kohlenwasserstoff ein Alkan oder halogeniertes Alkan ist.

5. **Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei der Kohlenwasserstoff ein Aren ist, das gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy oder Methyloxycarbonyl substituiert ist.**
- 5 6. **Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, wobei die ionische Flüssigkeit ein Ammonium- oder Imidazoliumsalz oder ein Gemisch aus diesen Salzen ist.**
7. **Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, wobei die ionische Flüssigkeit ein Sulfat oder Hydrogensulfat ist.**
- 10 8. **Verfahren nach Anspruch 1, 6 oder 7, wobei ein Phenol aus Chlorbenzol entfernt wird.**
9. **Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Abtrennung der extrahierten Verunreinigung aus der ionischen Flüssigkeit auf destillativem Weg erfolgt.**
- 15 10. **Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Abtrennung der extrahierten Verunreinigung aus der ionischen Flüssigkeit durch Re-extraktion erfolgt.**
- 20 11. **Verfahren nach Anspruch 1, wobei Wasser aus einem aprotischen Lösungsmittel extraktiv entfernt wird.**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007254

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07B63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 310 543 A (TOPSOE HALDOR AS) 14 May 2003 (2003-05-14) the whole document -----	1-11
A	HUDDLESTON J G ET AL: "ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS AS NOVEL MEDIA FOR CLEAN LIQUID-LIQUID EXTRACTION" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1998, pages 1765-1766, XP002926442 ISSN: 1359-7345 the whole document -----	1
A	WO 02/34863 A (CHEVRON USA INC) 2 May 2002 (2002-05-02) the whole document ----- -/-	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2004

Date of mailing of the international search report

18/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diederens, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007254

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANN E. VISSER ET AL.: "pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids" GREEN CHEMISTRY, February 2000 (2000-02), pages 1-4, XP002304574 the whole document -----	1
P, X	EP 1 354 863 A (TOPSOE HALDOR AS) 22 October 2003 (2003-10-22) the whole document -----	1-11
P, A	BEKOU, EVANGELIA ET AL.: "Extraction of chlorophenols from water using room temperature ionic liquids" September 2003 (2003-09), OXFORD UNIVERSITY PRESS , XP008037509 the whole document -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International Application No  
**PCT/EP2004/007254**

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1310543	A	14-05-2003	EP 1310543 A1 JP 2003183674 A US 2003091489 A1		14-05-2003 03-07-2003 15-05-2003
WO 0234863	A	02-05-2002	CA 2426770 A1 EP 1337605 A1 WO 0234863 A1 US 2003124615 A1		02-05-2002 27-08-2003 02-05-2002 03-07-2003
EP 1354863	A	22-10-2003	EP 1354863 A1 JP 2003336078 A US 2003199723 A1		22-10-2003 28-11-2003 23-10-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007254

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07B63/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 310 543 A (TOPSOE HALDOR AS) 14. Mai 2003 (2003-05-14) das ganze Dokument	1-11
A	HUDDLESTON J G ET AL: "ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS AS NOVEL MEDIA FOR CLEAN LIQUID LIQUID EXTRACTION" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1998, Seiten 1765-1766, XP002926442 ISSN: 1359-7345 das ganze Dokument	1
A	WO 02/34863 A (CHEVRON USA INC) 2. Mai 2002 (2002-05-02) das ganze Dokument	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitliefhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*'a' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

9. November 2004

18/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Diederer, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007254

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ANN E. VISSER ET AL.: "pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids" GREEN CHEMISTRY, Februar 2000 (2000-02), Seiten 1-4, XP002304574 das ganze Dokument -----	1
P, X	EP 1 354 863 A (TOPSOE HALDOR AS) 22. Oktober 2003 (2003-10-22) das ganze Dokument -----	1-11
P, A	BEKOU, EVANGELIA ET AL.: "Extraction of chlorophenols from water using room temperature ionic liquids" September 2003 (2003-09), OXFORD UNIVERSITY PRESS , XP008037509 das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007254

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1310543	A	14-05-2003	EP 1310543 A1 JP 2003183674 A US 2003091489 A1	14-05-2003 03-07-2003 15-05-2003
WO 0234863	A	02-05-2002	CA 2426770 A1 EP 1337605 A1 WO 0234863 A1 US 2003124615 A1	02-05-2002 27-08-2003 02-05-2002 03-07-2003
EP 1354863	A	22-10-2003	EP 1354863 A1 JP 2003336078 A US 2003199723 A1	22-10-2003 28-11-2003 23-10-2003